



09/856211

PCT/FR99/02979

REC'D 13 DEC 1999

WIPO

PCT

EJU

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **03 NOV. 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

02 DEC. 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 15218 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75

DATE DE DÉPÔT

02 DEC. 1998

1

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

BREVATOME

25 rue de Ponthieu
75008 PARIS
422-5/S002

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

07068 du
12.08.98

références du correspondant

B 13197.3/PV
BD 1259/CNRS

01 53 83 94 00

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

de l'invention (200 caractères maximum)

COUCHE MONOATOMIQUE ET MONOCRISTALLINE DE GRANDE TAILLE, EN
CARBONE DE TYPE DIAMANT, ET PROCÉDE DE FABRICATION DE CETTE COUCHE.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement de Caractère Scientifique,
Technique et Industriel

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Forme juridique

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

31, 33 rue de la Fédération 75015 PARIS

3 rue Michel Ange
75794 PARIS CEDEX 16

Pays

France

France

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

M. DES TERMES
422.5 S/002

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

COUCHE MONOATOMIQUE ET MONOCRISTALLINE DE GRANDE
TAILLE, EN CARBONE DE TYPE DIAMANT, ET PROCÉDÉ DE
FABRICATION DE CETTE COUCHE

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne une couche monoatomique et monocristalline en carbone de type diamant, ainsi qu'un procédé de fabrication de cette couche.

10 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Le diamant existe à l'état naturel mais est très rare et coûteux. De plus, les diamants naturels disponibles ont des dimensions relativement faibles, ce qui limite leur emploi dans l'industrie, leur principal débouché restant la joaillerie.

Ceci a conduit à rechercher des procédés de fabrication artificielle du diamant.

De façon précise, la présente invention a pour objet une couche monoatomique et monocristalline de carbone de type diamant, cette couche étant caractérisée en ce qu'elle est formée sur la surface
5 d'un substrat monocristallin en SiC et s'étend sensiblement sur la totalité de ce substrat.

Selon un premier mode de réalisation particulier de la couche monoatomique et monocristalline objet de l'invention, le substrat
10 monocristallin en SiC est une couche mince de SiC monocristallin en phase cubique β -SiC (100) formée sur une plaquette (« wafer ») de Si, la couche monoatomique et monocristalline recouvrant ainsi sensiblement la
totalité de cette plaquette.

15 Selon un deuxième mode de réalisation particulier, le substrat monocristallin en SiC est une plaquette de SiC monocristallin en phase hexagonale, la couche monoatomique et monocristalline recouvrant ainsi sensiblement la totalité de cette plaquette.

20 A partir de la couche monoatomique et monocristalline objet de l'invention, on peut obtenir une couche monocristalline de diamant qui surmonte la couche monoatomique et monocristalline et qui est formée par croissance à partir de cette couche
25 monoatomique et monocristalline, cette dernière servant de matrice.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une couche monoatomique et monocristalline de carbone de type
30 diamant, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on forme un substrat monocristallin en SiC terminé par un plan

dimères carbone-carbone de configuration sp^3 , on effectue un recuit ou une pluralité de recuits successifs, à une température environ égale à 1250°C , du substrat monocristallin en SiC terminé par le plan atomique de carbone selon la reconstruction $c(2\times 2)$, la
5 durée totale de recuit étant supérieure ou environ égale à 25 minutes.

La présente invention permet de disposer d'un substrat ayant des caractéristiques très voisines
10 de celles du diamant : même élément chimique (le carbone), même type de liaison (sp^3), même propriétés électroniques et même structure à ceci près que le paramètre de maille du substrat est plus grand que celui du diamant.

15 Ce substrat présente néanmoins le plus faible désaccord de maille possible avec le diamant quand on le compare à d'autres substrats tels que le silicium ou certains isolants.

Le contrôle, à l'échelle atomique, de la
20 phase de nucléation sur une surface de SiC terminée

étanche (non représentée), maintenue à une pression inférieure à 5×10^{-9} Pa ou sous atmosphère neutre.

On utilise par exemple un substrat de carbure de silicium constitué par un film monocristallin très mince, d'une épaisseur de l'ordre
5 $1 \mu\text{m}$, de carbure de silicium en phase cubique $\beta\text{-SiC}$ (100).

Ce substrat peut être obtenu par dépôt chimique en phase vapeur d'une premier composé gazeux
10 contenant du carbone et d'un deuxième composé gazeux contenant du silicium sur une surface vicinale de Si (100) désorientée de 4° .

A titre d'exemple, le premier composé gazeux est C_3H_8 et le deuxième composé gazeux est SiH_4 .

15 On peut aussi utiliser, en tant que substrat, un monocristal de SiC massif.

A ce sujet, on consultera les documents [5], [6] et [7].

A partir de ce substrat dont la surface est terminée Si (c'est-à-dire terminée par une couche
20 atomique de silicium) on prépare ensuite une surface de carbure de silicium cubique ($\beta\text{-SiC}$ (100)) terminée par un plan atomique de carbone selon une reconstruction $c(2 \times 2)$.

25 A ce sujet on consultera les documents [11], [12], [13] et [14].

Pour préparer cette surface, on élimine sélectivement le plan de silicium par recuit thermique à une température d'environ 1200°C pendant environ
30 10 minutes.

Au lieu de cela on pourrait chauffer le substrat pendant moins de 25 minutes mais à une température supérieure à 1250 °C .

La figure unique annexée est une vue de
5 dessus schématique de la couche de carbone de type diamant conforme à l'invention en cours de formation sur un substrat 2 en SiC.

On voit les dimères $C\equiv C$ de type sp qui ont la référence 4 et, en dessous de ceux-ci, les atomes de
10 silicium qui ont la référence 6.

Lors du recuit ou des recuits successifs il se produit une rupture des liaisons triples et un réarrangement des atomes de carbone pour former des liaisons simples sous la forme de dimères C-C de type
15 sp^3 , qui ont la référence 8, ces liaisons simples étant perpendiculaires aux liaisons triples précédentes, la référence 10 correspondant à la liaison pendante de chaque dimère C-C.

On obtient ainsi des chaînes d'atome de
20 carbone telles que la chaîne 12 et, avec une durée suffisante du recuit ou avec une séquence de recuits de durée totale suffisante, le nombre de chaînes d'atomes de carbone augmente pour arriver à un état où ces atomes de carbone couvrent toute la surface du substrat
25 2 pour former une couche monoatomique et monocristalline de carbone de type diamant.

On dispose ainsi d'un procédé relativement simple (recuit thermique ou séquence de recuits thermiques) sur un matériau commercialement disponible
30 à savoir le carbure de silicium cubique.

Les domaines d'application de la présente invention sont extrêmement étendus : micro-électronique, optoélectronique, micromécanique et biomatériaux (prothèses).

5 En électronique, le diamant est potentiellement le meilleur semiconducteur possible avec des caractéristiques exceptionnelles. Il est susceptible de conduire à la fabrication de dispositifs ayant des performances jamais atteintes.

10 En optoélectronique, le diamant est un matériau dont la surface peut fonctionner en régime d'électro-affinité négative, ce qui présente un grand intérêt pour des photocathodes ultra-sensibles (en particulier pour la vision nocturne et pour les caméras vidéo). De plus, ces propriétés d'électro-affinité négative sont susceptibles de conduire à la réalisation

15 de cathodes à micropointes (« microtips ») pour l'émission par effet de champ, cathodes avec lesquelles on peut réaliser des écrans vidéo plats.

20 Le diamant est aussi un excellent matériau utilisable dans la réalisation de détecteurs de rayons X.

De plus, en micromécanique, le diamant peut fournir des revêtements très durs.

25 Et, dans le domaine des biomatériaux, le diamant est sinon le meilleur du moins l'un des meilleurs matériaux biocompatibles et peut servir de base à la fabrication de prothèses ou d'implants.

Le développement de techniques

30 microélectroniques avec le diamant nécessite de

- [9] F. Semond, L. Douillard, P. Soukiassian, D. Dunham, F. Amy et S. Rivillon, Appl. Phys. Lett. 68, 2144 (1996).
- 5 [10] F. Semond, P. Soukiassian, P.S. Mangat, Z. Hurych, L. di Cioccio et C. Jaussaud, Appl. Surf. Sci. 104-105, 79 (1996).
- [11] V.M. Bermudez, Phys. Stat. Sol. (b) 202, 447 (1997).
- 10 [12] J.M. Powers, A. Wander, P.J. Rous, M.A. Van Hove et G.A. Somorjai, Phys. Rev. B 44, 11159 (1991).
- [13] J.P. Long, V.M. Bermudez et D.E. Ramaker, Phys. Rev. Lett. 76, 1991 (1996).
- 15 [14] F. Semond, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. Douillard et C. Jaussaud, Phys. Rev. Lett. 77, 2013 (1996).
- [15] T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo et Y. Sato, Phys. Rev. B 48, 18348 (1993).

configuration sp , et en ce qu'on effectue au moins un recuit de ce substrat, ce recuit étant apte à transformer le plan de dimères carbone-carbone (4) de configuration sp en un plan de dimères carbone-carbone (8) de configuration sp^3 formant ainsi une couche monoatomique et monocristalline de carbone de type diamant.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le substrat monocristallin en SiC est préparé à partir d'une couche mince de SiC monocristallin en phase cubique β -SiC ayant une face (100) terminée par une couche de Si.

7. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le substrat monocristallin en SiC est préparé à partir d'une plaquette de SiC monocristallin en phase hexagonale ayant une face (1000) terminée par une couche de Si.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, dans lequel, pour obtenir le plan atomique de carbone selon la reconstruction $c(2 \times 2)$, on effectue un recuit apte à éliminer la couche de Si.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, dans lequel, pour obtenir le plan atomique de carbone selon la reconstruction $c(2 \times 2)$, on effectue un dépôt de molécules hydrocarbonées sur la couche de Si puis un craquage de ces molécules.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les molécules hydrocarbonées sont choisies dans



